

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152438 B



(21) Patentansøgning nr.: 4049/76

(22) Indleveringsdag: 08 sep 1976

(41) Alm. tilgængelig: 10 mar 1977

(44) Fremlagt: 29 feb 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 sep 1975 US 611815

(51) Int.Cl.⁴

C 08 J 5/18

C 08 K 3/34

A 01 G 13/02

(71) Ansøger: *LES PLASTIQUES DE CARMAUX; 81400 Saint Benoit de Carmaux, FR

(72) Opfinder: Jean-Philippe *Pied; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Folie af polyethylen eller en copolymer af ethylen og vinylacetat indeholdende aluminiumsilicat, fremgangsmåde til fremstilling deraf og anvendelse af folien til forøgelse af de produktive udbytter af afgrøder

(56) Fremdragne publikationer

FR off.g.skrift nr. 2213954

DK 152438 B

Opfindelsen angår en folie af den i indledningen til krav 1 angivne art, en fremgangsmåde til fremstilling deraf og en anvendelse deraf, herunder mere detaljeret angivet en folie af polyethylen eller af en copolymer af ethylen og vinylacetat, en fremgangsmåde til fremstilling af nye og forbedrede folier, der har forbedrede udstrålingsabsorptionsegenskaber i det infrarøde bølgelængdeområde mellem 5 og 15 μm og en anvendelse af disse folier med henblik på forøgelse af det produktive udbytte af agrikultur ved at dække dem med sådanne folier.

Det er kendt af sagkyndige, at mange polyalkener, og især lavmassefyldigt polyethylen og copolymere af ethylen og vinylacetat, er meget transparente over for infrarød udstråling i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μm . Sædvanlige polyethylenfolier kan f.eks. i tilfælde af, at de anvendes som dække for afgrøder, ikke på adækvat måde indeholde den varme, der udsendes af jordbunden i nattens løb, hvilken kendsgerning undertiden fører til en lavere temperatur under folien end udenfor, og som følge deraf bliver afgrøderne ikke på adækvat måde beskyttet mod frost. På lignende måde beskytter sædvanlig polyethylen ikke afgrøderne mod at blive dræbt af solskoldning i dagens løb.

Hidtil har man i almindelighed anvendt folier af polyvinylchlorid i agrikulturindustrien til at dække afgrøder, fordi de har tilfredsstillende absorptionsegenskaber, men polyvinylchlorid har den ulempe, at det er skørt i koldt vejr, og at blødgøringsmidlerne deri har tendens til at opløses i vådt vejr. Desuden er de sædvanligvis dyrere end polyalkenfolier.

Man kender også fra FR offentliggørelsesskrift nr. 2.213.954 folier af polyethylen indeholdende 1-20 vægt-% dehydratiseret aluminiumsilicat, og som er anvendelige til agrikulturelle formål. Det er ikke præciseret i hvilke vægtmængder siliciumdioxid og aluminiumoxid er tilstede i det i den kendte folie anvendte aluminiumsilicat. Ved hjælp af disse kendte folier opnår man dog ikke nogen tilfredsstillende retention af in-

frarød stråling.

Der foreligger således et behov for faste folier af polyethylen og copolymere af ethylen og vinylacetat, hvilke skal have en transparens, der er så lille som mulig over for infrarød udstråling, især i agrikulturindustrien.

Det er derfor opfindelsens formål at tilvejebringe nye og forbedrede folier af polyethylen eller af en copolymer af ethylen og vinylacetat, af den i indledningen til krav 1 angivne art, som har forbedrede absorptionsegenskaber i det infrarøde bølgelængdeinterval mellem 5 og 15 μ m, og som er velegnet til anvendelse som et dækkende materiale med henblik på forøgelse af udbyttet af agrikultur, samt at angive en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne folier samt en anvendelse deraf.

Folien ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Udover, at folien ifølge opfindelsen er billig, har det overraskende vist sig, at den udviser i forhold til nævnte kendte folie af polyethylen forbedrede absorptionsegenskaber i det infrarøde område, og at den således er særdeles velegnet til agrikulturelle formål.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 4 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne.

Anvendelsen ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 6 angivne, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 6 angivne.

Man kan i folierne ifølge opfindelsen både anvende lavmassefyldigt og højmassefyldigt polyethylen.

Kaolinitten anvendes i en mængde på fra 1 til 15 vægt-%, beregnet i forhold til vægten af den polymere eller copolymere, og fortrinsvis i en mængde mellem 3 og 10 vægt-%.

Det dehydratiserede kaolinit kan fremstilles ved calcinering af et hydratiseret aluminiumsilicat, der er udvalgt blandt kaolinit, dickit, nacrit, halloysit og anauxit. Kaolinit, dickit og nacrit er polymorfe former af $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; halloysit er et hydratiseret kaolinit med formlen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; og anauxit er af lignende art, men indeholder lidt mere siliciumdioxid end kaolinit.

Det dehydratiserede produkt, der fremkommer ved calcinering af disse aluminiumsilicater, svarer approximativt til formelen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ og har en teoretisk sammensætning på 54% silica (siliciumdioxid) og 46% aluminiumdioxid. Det har i almindelighed vist sig, at det dehydratiserede kaolinit, der er velegnet til brug ved opfindelsen, bør indeholde mellem 51 og 57% silica og fra 40 til 46% aluminiumdioxid med under 3% urenheder. Som det mere detaljeret er vist i de følgende eksempler, har det vist sig, at folier, der indeholder aluminiumsilicater med andele af aluminiumdioxid og silica uden for disse intervaller, har mindre udstrålingsretention end folier ifølge opfindelsen.

Mindre mængder af andre silicater eller sulfater eller carbonater baseret på vægten af det dehydratiserede kaolinit kan tolereres uden at gå ud over opfindelsens omfang. Sådanne andre silicater kan være biedellit, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; pyrophyllit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; og talk, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, og de kan foreligge i hydratiseret eller fortrinsvis i dehydratiseret form. Hertil kommer, at det dehydratiserede kaolinit kan indeholde op til 3% på vægtbasis af urenheder, såsom magnesia (MgO), kalk (CaO), natriummonoxid (Na_2O), titandioxid (TiO_2) og jernoxid (Fe_2O_3).

I overensstemmelse med opfindelsen har det vist sig, at tilstedeværelsen i folierne af mellem 1 og 15 vægt-% af et sådant kaolinit på basis af vægten af den polymere eller copolymere, i høj grad forbedrer absorptionsegenskaberne

i forbindelse med infrarød udstråling.

Ifølge opfindelsen blander man den polymer eller copolymer, der skal udnyttes, ved en temperatur, der mindst er lig smeltetemperaturen af den polymere eller copolymere, med 1 til 15%, baseret på vægten af den angivne polymere eller copolymere, af et dehydratiseret kaolinit, der indeholder mellem 51 og 57 vægt-% silica, mellem 40 og 46 vægt-% aluminiumoxid og under 3 vægt-% urenheder.

Man gennemfører f.eks. blandingen i henhold til opfindelsen i en blander af Banbury-typen. Man kan også inkorporere passende stabiliseringsmidler, der er kendt for sagkyndige, i den polymere eller copolymere.

Det er essentielt, at den kaolinit, der anvendes ved opfindelsen, kan være fuldstændigt eller i det væsentlige dehydratiseret, for ellers ville det vand, der blev frigjort af kaoliniten under fremstillingen af folierne, være skadelige for det sluttelige produkt. Kaoliniten er findelt og har en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 1 til 5 μ m.

De faste folier, der fremstilles på basis af de ovenfor angivne blandinger, er særligt anvendelige i agrikulturiindustrien til beskyttelse af agrikulturelle afgrøder. Sådanne folier fremstilles i almindelighed i en tykkelse på mellem 20 og 200 μ m. Som det mere detaljeret vil blive beskrevet i de følgende eksempler, har disse folier absorptionsegenskaber hvad angår infrarød udstråling, som generelt er sammenlignelige med polyvinylchloridfilm i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μ m, og når de anvendes som dække for agrikulturelle afgrøder, forøger de udbyttet deraf i betydeligt omfang.

Folier ifølge opfindelsen er stærke og stabile under påvirkning fra både kulde og regn i sammenligning med polyvinylchloridfilm,

og prisen deraf er meget ringere. Som følge deraf har de udmærkede egenskaber til overdækning af jordbunden, vækstforcing i et vist omfang, og fremstillingen af ensilage, idet kalorier, der opbevares under folien i dagens løb, forbliver indesluttet om natten.

Det har f.eks. vist sig, at folier ifølge opfindelsen i tilfælde af, at de anvendes til foring af drivhuse, på signifikant måde begrænser varmereduktion, forhindrer, at planter i drivhusene dræbes ved solskoldning og frembringer besparelser på op til 30% af omkostningerne til det brændsel, der anvendes til opvarmning af drivhuset.

Det har imidlertid vist sig, at vækstmønstrene og udbytterne af et bredt sortiment af planter på signifikant måde kan forøges, når de vokser under folier ifølge opfindelsen. Sådanne planter omfatter jordbær, meloner, gulerødder, radiser, bønner og persille. Med sådanne folier har man f.eks. forøget udbytterne af meloner med 110%, af kartofler med 40% og af tomater med 50%, i sammenligning med planter, der er fremdrevet uden sådanne folier.

Tegningen illustrerer på grafisk måde forbedringen af de kumulative udbytter af afgrøder som funktion af den tid, i hvilken væksten har fundet sted under folier, der er fremstillet ifølge opfindelsen, i sammenligning med afgrøder, der har vokset under sædvanlige folier. På tegningen viser den grafiske afbildning (B) udbyttet af afgrøder, der har vokset under sædvanlige folier af polyethylen med en massefylde på 0,922. Den grafiske afbildning (A) viser på den anden side udbyttet af afgrøder, der har vokset under en folie af polyethylen, der indeholder 8%, beregnet på vægten af folien, af et dehydratiseret kaolinit, altså en folie ifølge opfindelsen. Det fremgår af den grafiske afbildning, at afgrøder, der har vokset under folier ifølge opfindelsen, udviser større afgrøder og en tidligere høst af afgrøden end afgrøder, der har vokset under sædvanlige polyethylenfolier.

For at illustrere opfindelsen mere specifikt skal der henvises til de følgende eksempler. Disse eksempler illustrerer fremstillingen af folierne, der indeholder dehydratiseret kaolinit, og deres egenskaber hvad angår infrarød absorption, samt sammenligningen med lignende folier, der indeholder andre alumino-silicater end dehydratiseret kaolinit.

Eksemplerne er blot af illustrativ art og alle dele og procentangivelser, hvortil der her er henvist, er på vægtbasis, med mindre andet udtrykkeligt er angivet.

EKSEMPEL 1

92,5 vægtdele polyethylen med en massefylde på 0,92 og et smelteindex på 1 g/10 mn (målt i henhold til ASTM standard nr. D1238) blev blandet med 7,5 vægtdele af et dehydratiseret kaolinit ("Argical", Blancs Mineraux fra Paris, Frankrig), indeholdende 1,5% H_2O , 52% SiO_2 , 43,5% Al_2O_3 og 2,5% urenheder. Kaoliniten havde en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 2 μm .

Blandingen blev gennemført i en blander af Banbury-typen. Blandingen blev derpå transformeret til folier, der havde en tykkelse på ca. 90 μm og udsat for infrarøde, spektroskopiske målinger.

Den procentdel af energi fra jordudstrålingen, der ikke blev tilbageholdt i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μm , var 30,5%, hvilket er fordelagtigt i sammenligning med de værdier, der hidtil er opnået for folier af polyvinylchlorid (29%). Ganske vist er 29% en mere fordelagtig værdi end 30,5%, men de to værdier er praktisk talt ens inden for usikkerheden, og hertil kommer, at polyvinylchlorid er dyrere end polyethylen, at polyvinylchlorid er skørt i koldt vejr, og at blødgøringsmidlerne i polyvinylchlorid har tendens til at udvaskes i vådt vejr.

EKSEMPEL 2 - 7

Den i eks. 1 angivne fremgangsmåde blev gentaget i eks. 2-7, med undtagelse af, at man erstattede det i eks. 1 anvendte kaolinit med forskellige dehydratiserede kaolinitter, der er identificeret ved deres varemærker og firmanavn, og som anvendtes i varierende koncentrationer af aluminium-oxid-silica inden for de i det foregående definerede intervaller.

Sammensætningen af kaolinitterne og resultaterne af de infrarøde spektrofotometriske forsøg på hver af de resulterende folier af polyethylen er angivet i den følgende tabel 1.

Ligesom i eks. 1 ses det, at hver af folierne af polyethylen, der indeholder de forskellige kaolinitter, havde absorptions-egenskaber hvad angår den infrarøde udstråling, der i det væsentlige er de samme som dem, der opnås på basis af folier af polyvinylchlorid.

Tabel 1

Eks.	Kaolinit	Firmanavn	% H ₂ O	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	Uren- heder %	Gennem- snitlig partikel- størrelse	Energi ikke tilbageholdt %
2	Clay 33	Columbian Carbon Co., Inc., U.S.A.	-	54	43,8	-	-	31
3	MKCO	Reinbolt et Fils, Frankrig	-	52,8	41	-	-	34
4	Translink 37	Freeport Columbian, U.S.A.	0,5	52,8	44,8	-	> 2 μ m	30
5	Whitetex nr. 2	Freeport Columbian, U.S.A.	0,5	53,9	43,5	2,1	> 2 μ m	29,5
6	Satintone	Engelhard Minerals & Chemicals Corp. U.S.A.	0,9	52,9	45,2	1	1 μ m	30
7	M 100	English China Clays Ltd., England	0,5	52,8	43,8	-	> 2 μ m	30

Eksempel 8

Dette eksempel gennemføres for at illustrere de overlegne egenskaber, som opnås ved at anvende de specifikke, dehydratiserede kaolinitter, der er defineret i henhold til opfindelsen, i sammenligning med andre aluminiumsilicat-forbindelser, der falder uden for opfindelsens omfang, når de anvendes med identiske polymere.

I dette eksempel blandes 92,5 vægtdele af det polyethylen, der anvendtes i eks. 1, med 7,5 vægtdele af en aluminiumsilicat-forbindelse, i en blander af Banbury-typen. Aluminiumsilicatet ("Tuboryl", Silice et Kaolin i Frankrig) indeholdt 62% SiO_2 , 35% Al_2O_3 og 2,6% urenheder med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1,5 μm . Blandingen blev derpå transformeret til en olie med en tykkelse på ca. 90 μm .

Infrarøde, spektrofotometriske målinger blev derpå udført på olien, og det viste sig, at den procentdel af energien, der hidrørte fra jordbundsudstrålingen, som ikke blev tilbageholdt i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μm , var 38%.

Det ses således, at absorptionsegenskaberne af denne polyethylenolie, der indeholder upassende andele af aluminiumoxid og silica, havde mindre ønskværdige absorptionsegenskaber end olier af polyvinylchlorid eller nogen af olierne fra eks. 1-7.

Eksempel 9 - 18

Fremgangsmåden fra eks. 8 blev gentaget i eks. 9-18 under anvendelse af andre aluminiumsilicat-forbindelser, der har uønskede indhold af vand og/eller uhensigtsmæssige andele af aluminiumoxid og siliciumdioxid. De aluminiumsilicat-forbindelser, der anvendes i hvert eksempel, samt resultaterne af de spektrofotometriske forsøg, der gennemføres på hver af de resulterende polyethylenfolier, er vist i den følgende tabel 2.

I hvert tilfælde var den procentdel af energi, der hidrørte fra jordbundsudstråling, som blev tilbageholdt af folierne, mindre end i tilfælde af folier, der er fremstillet ifølge opfindelsen.

Tabel 2

Eks.	Alumino-silicat	Firmanavn	% H ₂ O	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	Uren- heder %	Gennem- snitlig partikel- størrelse	% Energi ikke- tilbageholdt
9	Suprafil	Patek, Czechoslovakia	-	37	36,5	-	-	38
10	Vercoryl	Silice et Kaolin, Frankrig	11,5	50	36	2,4	0,75	43
11	perlite	-	-	72,5	15	10,6	-	55
12	Argirec	Blancs Mineraux de Paris, Frankrig	13	47,5	36,5	3	-	42
13	Bucca Clay	Columbian Carbon Co., Inc. U.S.A.	13,8	44,6	39,4	2,2	2 μ m	44
14	Attasorb RVM	Engelhard Minerals & Chemicals Corp. U.S.A.	-	68	12	8,4	-	55
15	ASP	Engelhard Minerals & Chemicals Corp. U.S.A.	13,2	45,6	39	2	-	45
16	Omya II	Pluess Stauffer (North American) Inc., U.S.A.	13,8	45,4	38,9	1,9	-	45
17	Micaflor	AMC, Indien	4,3	48,5	33,3	13,9	88 μ m	45
18	Simaflor	AMC, Indien	8,1	48,5	12,1	31,3	-	42

DK 152438 B

Eksempel 19

92,5 vægtdele af en copolymer af ethylen og vinylacetat med 12 vægt-% vinylacetat, hvorved den copolymere havde et smelteindex på 2 g/10 mn (målt i henhold til ASTM standard nr. D1238) blev blandet i en blander af Banbury-typen med 7,5 vægtdele af det dehydratiserede kaolinit fra eks. 1.

Folier fremstillet ud fra denne blanding og med en tykkelse på ca. 80 μ m blev udsat for infrarøde spektrofotometriske målinger.

Den procentdel af energi, der hidrørte fra jordbundsudstråling, og som ikke blev tilbageholdt i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μ m, var 21,5%.

Det skal bemærkes, at de i beskrivelsen angivne betegnelser for kaolinit eller aluminiumsilicater er varemærker, der ikke er registreret her i landet.

P a t e n t k r a v :

1. Folie af polyethylen eller af en copolymer af ethylen og vinylacetat med absorptionsegenskaber i det infrarøde udstrålingsområde i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μ m og i jævn fordeling indeholdende mellem 1 og 15 vægt-%, baseret på vægten af den polymere eller copolymere, af et i det væsentlige dehydratiseret aluminiumsilicat med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1 - 5 μ m, k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsilicatet er kaolinit, der indeholder mellem 51 og 57 vægt-% siliciumdioxid, 40 til 46 vægt-% aluminiumoxid og under 3 vægt-% urenheder.

2. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at folien er af lavmassefyldigt polyethylen.

3. Folie ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at folien indeholder mellem 3 og 10 vægt-% af kaolinitten.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en folie af polyethylen eller af en copolymer af ethylen og vinylacetat ifølge krav 1 - 3 og med absorptionsegenskaber i det infrarøde udstrålingsområde i bølgelængdeområdet mellem 5 og 15 μ , ved hvilken man blander polyethylen eller en copolymer af ethylen og vinylacetat ved en temperatur over smeltepunktet med 1 til 15 vægt-%, baseret på vægten af den polymere eller den copolymere, af et i det væsentlige dehydratiseret aluminiumsilicat med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1 - 5 μ m, hvorpå man fremstiller en folie af blandingen, k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsilicatet er kaolinit, der indeholder mellem 51 og 57 vægt-% siliciumdioxid, 40 til 46 vægt-% aluminiumoxid og under 3 vægt-% urenheder.

5. Anvendelse af folien ifølge krav 1 - 3 og fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 4 til forøgelse af de produktive udbytter af afgrøder, k e n d e t e g n e t ved, at man dækker disse afgrøder med folien ifølge krav 1 - 3 og fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 4.

